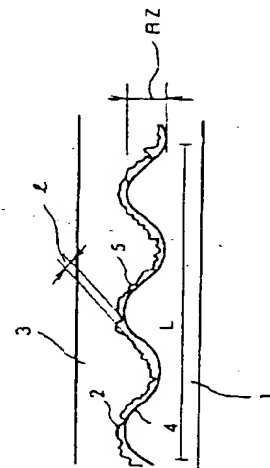


(54) METALLIC COPPER FOIL AND ITS PRODUCTION

- (11) 5-33193 (A) (43) 9.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-79642 (22) 12.4.1991
 (71) HITACHI LTD (72) YOSHIHIRO SUZUKI(4)
 (51) Int. Cl.⁵. C25D11/34, B32B15/08, H05K3/38

PURPOSE: To provide a copper foil excellent in adhesive strength between resin and copper foil and also having acid resistance in the boundary between the above.

CONSTITUTION: The foil is a metallic copper foil characterized by having a metallic copper surface which has a dull external appearance, a surface hue in the range of 7.5RP to 7.5Y by Munsell color charts, a lightness of ≤ 7 , and a saturation of ≤ 12 . With respect to the adhesion between copper foil and resin, a peeling strength of $\geq 0.3\text{Kg/cm}^2$ can be provided even if the ruggedness in the surface of the copper foil is reduced ($\leq 6\mu\text{m Rz}$ at $100\mu\text{m}$ basic height L of a cross section defined by the surface roughness by JIS B 0601), and also a characteristic excellent in hydrochloric acid resistance can be provided.

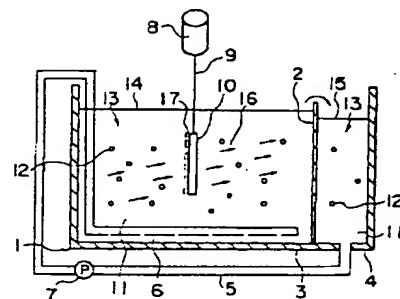


(54) COMPOSITE PLATING TANK AND COMPOSITE PLATING METHOD

- (11) 5-33194 (A) (43) 9.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-186240 (22) 25.7.1991
 (71) HITACHI KYOWA KOGYO CO LTD (72) HIROKI SATAKE(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C25D15/02, C25D17/00, C25D21/10

PURPOSE: To form a composite plating film where a composite material is uniformly dispersed over the whole surface of a material to be plated.

CONSTITUTION: A shielding plate 2 is provided in a composite plating tank 1 filled with a composite plating bath 13 prepared by dispersing a composite material 12 into a plating bath 11 to partition the tank 1 into a plating tank 3 and a separate tank 4, and a prescribed flow 16 by which the composite material 12 is allowed to collide with a material 10 to be plated is formed in the plating tank 3. Further, the material 10 to be plated is turned by means of a motor 8, by which the composite plating film where the composite material 12 is dispersed over the whole surface of the material 10 to be plated can be formed.

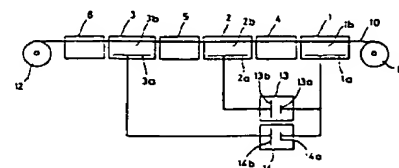


(54) PLATING DEVICE FOR STAINLESS STEEL MEMBER AND PLATING METHOD USING THIS DEVICE

- (11) 5-33195 (A) (43) 9.2.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-184660 (22) 24.7.1991
 (71) FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE (72) SATOSHI SUZUKI(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C25D21/00, C25D5/26, C25D7/06, C25D19/00

PURPOSE: To form a plating layer having excellent adhesion and high quality on a stainless steel member without generating sparks at all at the time of power feeding since contact rollers are not used, unlike heretofore.

CONSTITUTION: This plating device for the stainless steel member and the plating method using this device are disposed in series with an electrolytic degreasing cell 1 in which an electrolytic degreasing bath 1b is housed and an electrode 1a for degreasing is disposed, an electrolytic activating cell 2 in which an electrolytic activating bath 2b is housed and an electrode 2a for activating is disposed, and a plating cell 3 in which a plating bath 3b is housed and an electrode 3a for plating is disposed in this order. A power source 13 for degreasing and activating, the negative electrode 13a of which is connected to the above-mentioned electrode 1a for degreasing and the positive pole 13b of which is connected to the above-mentioned electrode 2a for activating, and a power source 14 for plating, the negative electrode 14a of which is connected to the above-mentioned electrode 1a for degreasing and the positive electrode 14b of which is connected to the electrode 3a for plating are provided. The stainless steel member 10 travels continuously in a contactless feeding state from the above-mentioned electrolytic degreasing cell 1 to the above-mentioned plating cell 3.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-116640

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)12月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 11/34	3 0 2			
B 3 2 B 15/08	J			
H 0 5 K 3/38	B	7511-4E		

発明の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平3-79642
(62) 分割の表示 特願昭59-216211の分割
(22) 出願日 昭和59年(1984)10月17日
(65) 公開番号 特開平5-33193
(43) 公開日 平成5年(1993)2月9日

(71) 出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(72) 発明者 鈴木 芳博
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会
社 日立製作所 日立研究所内
(72) 発明者 佐藤 信宏
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会
社 日立製作所 日立研究所内
(72) 発明者 和嶋 元世
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会
社 日立製作所 日立研究所内
(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

審査官 影山 秀一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属銅箔、及びその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 外観が無光沢で、表面の色相がマンセル色票の7.5RP~7.5Yの範囲であり、明度が7以下であり、彩度が12以下を呈する金属銅表面を有することを特徴とする金属銅箔。

【請求項2】 600~700nmでの直接反射率が30%以下の金属銅表面を有することを特徴とする金属銅箔。

【請求項3】 金属銅層表面を酸化することにより銅酸化膜とする工程と、前記工程で得られた銅酸化膜表面を100℃以下で湿式処理により還元して、表面の色相がマンセル色票7.5RP~7.5Yの範囲であり、明度が7以下であり、彩度が12以下を呈する還元銅表面層を形成する工程を含むことを特徴とする金属銅箔の製造方法。

2

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、樹脂との複合体を形成するための銅箔に係り、特にプリント基板への適用に好適な銅箔及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、金属と樹脂との接着に関し、樹脂との接着力を高めるために金属の表面処理法として、種々の方法が検討されてきた。例えば、機械的若しくは酸性液中において、酸化剤により金属の表面をエッチングし、粗化した後、しばしばアルカリ性の液体であるいは液が酸性であっても、金属の表面が反応によってpHが高くなることを利用して、金属表面上に酸化膜を形成し、その酸化膜を介して、金属と樹脂とを接着させる方法がある。具体的には例えば銅に対しては酸性液として

塩化第2銅と塩酸を含む水溶液を用い、エッチングにより金属銅表面を粗化した後、亜塩素酸、リン酸、カセイソーダを含むアルカリ性の液により、銅表面に銅の酸化膜を形成し、この酸化膜を介して樹脂と室温下で、或いは加熱し、更に加熱、加圧により接着する。また、金属表面上に酸化膜を形成する方法としては過マンガン酸カリとカセイソーダを含む液により、酸化処理する方法もある。更に、酸化膜を形成する方法としては紫外線照射により、或いは火炎処理などがある。また、鉄をリン酸中に浸漬すると、鉄はリン酸によって酸化され、その際鉄表面のpHは水素発生により、上昇し、鉄の表面上に安定な鉄のリン酸塩を生ずる。樹脂はこれらの金属酸化物あるいは金属塩を介して、高強度の接着力を有するようになる。しかし、これらの金属酸化物或いは金属塩は酸に対して弱いという欠点を有している。金属-樹脂複合体はしばしば酸と接するような雰囲気下で使用される場合がある。このため金属-樹脂複合体は機械的な接着強度だけでなく、化学的にも安定であることが望まれている。

【0003】ところで銅被膜の密着性向上方法として特開昭56-35497号公報、同57-177593号公報の技術である。いずれも銅被膜を一旦酸化した後高温還元性雰囲気下で純銅の光沢が出るまで酸化銅を還元し純粋な金属表面を得る技術を開示しており、特に後者では多結晶微粒子を排除してこの粒による脆弱さを解消することを開示している。つまり微粒子の無い光沢表面にまでした銅が積層体になると剥離強度を強めるとされている。しかしながらいずれの引例の技術も本発明者の検討によればまだ密着力は充分とは言えない。また本発明者の知る限りかつて金属-樹脂界面の耐酸処理に関する有効な技術は提案されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂-銅箔間の密着力に優れ、かつその界面が耐酸性を有する銅箔及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る銅箔は、外観上無光沢で、表面の色相がマンセル色相の7.5RP~7.5Yの範囲であり、明度が7以下であり、彩度が12以下を呈する金属銅表面を有することを特徴とする金属銅箔である。また、600~700nmでの直接反射率が30%以下の金属銅表面を有することを特徴とする金属銅箔である。

【0006】また、金属銅層表面を酸化することにより銅酸化膜とする工程と、前記工程で得られた銅酸化膜表面を100℃以下の湿式処理により還元して、表面の色相がマンセル色相7.5RP~7.5Yの範囲であり、明度が7以下であり、彩度が12以下を呈する還元銅表面層を形成する工程を含むことを特徴とする金属銅箔の製造方法である。

【0007】(金属と樹脂との界面状態：光沢及び色の程度)この界面は外観上無光沢で、こげ茶乃至黒色を呈することが望ましい。この程度は直接反射率として好適には600~700nmの波長領域で50%以下、より望ましくは20%以下である。またマンセル色票に基づけば望ましい色相は7.5RP~7.5Yの範囲、より望ましくは10RP~2.5Yの範囲、望ましい明度は7以下、より望ましくは6以下、望ましい彩度は12以下、より望ましくは8以下である。

【0008】従って例えば金属が銅であってもこの金属面はいわゆる銅の金属光沢つまりいわゆる銅色を呈しない。しかしこれはマス等の汚れや他の物質にて黒やこげ茶に呈しているわけではなく、ましてや酸化銅でも無く、純粋に金属なのである。すなわち、この金属表面は相当に微細で緻密な或いは多孔性の或いはスポンジ状の表面形状を形成しており、この為に光が散乱して外観上こげ茶色乃至黒色に見えるのである。本発明はこの程度に非常に微細かつ緻密な表面状態を有するから樹脂と圧着接合すればこの表面の微細多孔部に樹脂が入り込んで密着力が上がる。しかもこの界面は酸化膜でなく金属膜になっているから耐酸性が有る。尚、このような表面状態の金属は金属酸化膜の高温ガス還元では得られない。

【0009】(直接反射率)前掲の直接反射率による評価は、ハロゲンランプを光源として参照白板として硝酸バリウムを用いたカラーアナライザによる。このアナライザの動作原理は周知の通りであり、また後記にその条件を説明するが、ここで略記するならば、白色拡散光で試料を照明し、その垂直方向の反射光を分光測光することにより、色物体の分光反射率(分光ラディアンسفアクタ)、並びに分光透過率を測定するものである。反射試料として「光沢のもの」を用いると、光沢の影響が大きく、ライトトラップを用いて正反射光を除いた測定値(拡散反射率)と、ライトデヒューザを用いて正反射光まで含めた測光値(全反射率、直接反射率)とでかなりの差が出る。反射率は同条件の参照白板の反射光強度に対するサンプルの反射光強度の比を%表示した値(つまり参照白板の反射光強度を100としたサンプルの反射光強度の割合)である。つまり直接反射率とは正反射まで含めたこの反射率の測光値である。

【0010】(マンセル色票)マンセル色票(Munsell Book of Color)は本願ではJIS規格のものを用いる。周知の通りこの色票(カラーチップともいう)は色相(Hue, H)、明度(Value, V)、及び彩度(Chroma, C)で整理されている。通常は例えば10RP7/8のように記し、「10アール・ピー、7の8」と読む。10RPの頁(10RPのチャートとも言う。これは色相を示す。)を開くと色相が10RPに属する色が全て収められている。次に縦軸上の7の点の横線と、横軸上の8の点の縦線との交点を求めると、これが与えられた

10 R P 7 / 8 の色を持つ色票となる。すなわち縦軸には V つまり明度が 1 刻みに、横軸には C つまり彩度が 2 刻みに表わされている。茶という言葉の付く慣用色名を色票の代表値で示すと、茶色は 5 Y R 3.5 / 4、エビ茶は 8.5 R 3 / 4.5、黒茶は 2 Y R 2 / 1.5、焦茶は 5 Y R 3.2 / 2、茶ネズミは 6.5 Y R 6 / 1、ウグイス茶は 5 Y 4 / 3.5 である。ところで黒はこれらの茶系の色相ではなく、無彩色と称され、黒は明度の属性は持つが彩度は示せないから上記色票の表現方法が適用できない。黒は通常 N 1, N 1.5 で示される。黒の V 値は通常 2 以下である。

【0011】(金属と樹脂との界面状態：凹凸形状) 下地金属表面に形成された第 1 の凹凸部と、この第 1 の凹凸部表面をその凹凸面に沿って第 1 の凹凸部よりも薄くかつ微細な凹凸表面をもって覆う還元金属からなる第 2 の凹凸部との関係は密着性の点で重要であり、図 1 にその模式図を示す。

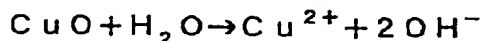
【0012】図 1 において 1 は下地金属層であり、2 は電解還元金属層であり、3 は樹脂層であって、下地金属層 1 の表面の凹凸が第 1 の凹凸部 4 であり、電解還元金属層 2 の表面の凹凸が第 2 の凹凸部 5 である。つまり電解還元金属層 2 の第 2 の凹凸部 5 を介して樹脂層 3 と接合しており、第 2 の凹凸部 5 は微細表面なのでこの界面の密着力は大である。またこの電解還元金属層 2 は金属ではあるがその表面が図のように微細多孔なので光散乱によって前掲の色相つまり焦茶乃至黒に見える。

【0013】第 1 の凹凸部 4 の表面粗さは J I B B 0601 で定義される基準長さ λ が $100 \mu\text{m}$ において R_z が $6 \mu\text{m}$ 以下、特に $3 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。これは粗化されていると接着特性には良いが、エッチングによるパターン形成に苦勞する点である。

【0014】第 2 の凹凸部 5 の膜厚(最大幅)リットルは 70 \AA 以上でかつ第 1 の凹凸部 4 の表面粗さ以下であることが望ましい。このような厚膜は原則として、大気下放置で自然に酸化された金属面を還元しても得られず、本発明の実施態様のようにあえて金属酸化膜を厚膜に形成した後、これを電解還元することによって得られる。この表面は色相上は上記の通りの外観が望ましいが、更に光沢の無い方が良い。

【0015】(金属)

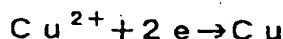
本発明に用いる代表的な金属は銅あるいは銅を主体とす*



… (数 1)

【0021】及び

【0022】



… (数 2)

【0023】である。CuO が溶解して Cu^{2+} は比較的周囲で多く存在するとすれば、外部からの電圧により、補給される電子の量によって数 2 の反応速度が決められ

* る合金である。

【0016】銅表面には金属酸化物が残存していても良い。この場合には銅酸化物の有する密着力も期待できる。但し、この金属酸化物量が多いと耐酸性に問題が生じるので調整に注意を要する。また不可逆的に酸化物が残ることは勿論差し支えない。

(樹脂) 本発明と組合わせる代表的な樹脂はポリイミド系であるが、エポキシ系その他適宜採用できる。エポキシ系基材に比べてポリイミド系基材は寸法安定性に優れているが、反面特に銅との密着性が悪く、そこで密着力向上の為に酸化銅を用いると耐酸性が弱くなる。従って本発明の銅箔を適用すればこの問題を解決できるから、特に銅-ポリイミド系の組合わせが代表例となる。多層プリント板においてはポリイミドはプリプレグシートとして利用する。

【0017】(用途) 代表的な用途はいわゆるプリント回路板、多層プリント板である。但しプリント板への適用以外にも、銅箔と樹脂との密着力を高め、かつ耐酸性を有する接着法として、例えば塗膜下地用への金属表面処理法としても有用である。すなわち、塗膜中のピンホールがあると、ピンホールを通して、酸性液が浸入し、そのため金属と塗膜との密着力を高めるため酸化膜を「用いると」酸化膜が溶出し、塗膜がはがれ易くなる。このような酸性液は水が空気に触れるのみで、空気中の炭酸ガスが水に溶解し、炭酸イオンを生成することにより、容易に生成する。しかし、前述したように本発明の銅箔は耐酸性を有し、レジンと金属との密着性を高めるにも効果がある。この為、塗膜下地用の銅箔としても十分有用である。

【0018】(電解還元性) 本発明の銅箔を得る一例として、電解還元の方法を図 2 にて説明する。

【0019】図中 6 は電解還元しようとする試料であり、7 は対向極である。この対向極 7 は本願ではステンレス板を用いるが、要するに不溶性の導電体であれば良いから、この他にも白金、銅、炭素、鉛、銀等が適用できる。8 は電解液だが、pH が 6 以上であることが望ましい。図中の矢印は電子(e)の流れる方向である。試料 6 表面での反応は、

【0020】

【数 1】

※【数 2】

る。

【0024】(金属表面の酸化) 酸化工程から反応を順次説明すると、Cu が NaClO_2 により酸化されて、

Cu^{2+} を生成し、アルカリ性液中で、 OH^- と反応して
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を生成し、また一部の Cu^{2+} は PO_4^{3-} と
 反応して、 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ のような沈殿物を生成するも*

*のと考えられる。すなわち、推定される反応は
 [0025]
 [数3]



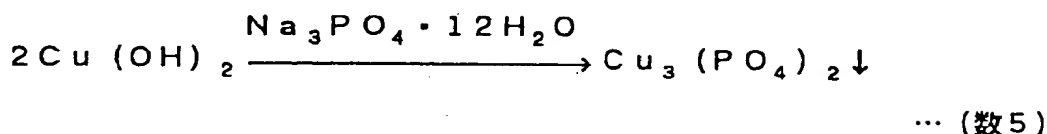
[0026]

※ ※ [数4]



[0027]

★ ★ [数5]



[0028]

☆ ☆ [数6]



[0029]

◆ ◆ [数7]



[0030]

* * [数8]



[0031]

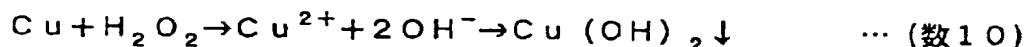
※ ※ [数9]



[0032] 従って全体として数3及び数9の和の反応
 が進行するから

★ [0033]

★ [数10]



[0034] のような反応ではないかと考えられる。この
 ことからわかるように金属酸化物($\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$)は銅表面(試料6表面)に沈殿する。

[0035] $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は見かけ上微粉状固体で粒径
 が極微(数100Å)であるから相当微細な第2の凹凸
 部5が形成されることになる。

[0036] (金属の析出速度と密着力の関係) こうし
 て得られた金属酸化膜は、電気的に還元すると金属銅と
 して析出する。析出する膜の速度がゆっくりだと、結晶
 核の生成密度が低く、析出し易い欠陥(キンク或いはス
 テップ)に選択的に析出し、結晶はもとの微細な凹凸形
 を無くし、大きな結晶粒に成長し、その結果、樹脂との
 密着性は低くなる可能性がある。しかし、析出速度を速
 くすると、もとの微細な凹凸形状を維持して純金属とし
 て析出し、樹脂との密着力は高くなりかつ耐塩酸性が向
 上する。

[0037] (液温、攪拌と金属の析出との関係) 電流
 密度を一定にした場合は、液温が低いと金属イオン(例
 えば Cu^{2+})の拡散が難かしく、従って結晶粒径が微細

になる。一方、液温が高いと金属イオン(Cu^{2+})の拡
 散が容易となり、結晶粒径が大きくなる。この様子を図
 3に示す。図3の(イ)は液温が低い場合を、(ロ)は
 液温が高い場合を示す。また、図3のAは析出しやすい
 場所を、Bは析出しにくい場所を示す。尚、更に液に攪
 拌の強さによって Cu^{2+} の動き易さに影響して結晶粒径
 の大きさは異なってくることになる。

[0038] (電流密度) 電解還元直後には金属は先ず
 下地金属表面の無数の欠陥から析出し始める。若し電流
 密度が低いとこのもとの欠陥を中心に金属が大きく
 結晶成長することになる。これは図3(ロ)の様子に似
 ている。一方、電流密度が高いと欠陥以外、つまり下地
 の平面部分(テラスとも言う)上にも細かい金属結晶粒
 が析出しこれが新たな欠陥に相当するから結晶成長は小
 さくとも結晶成長箇所が多くなる。この様子は図3の
 (イ)に似ている。つまり高電流密度還元の方が微細な
 凹凸を有する金属表面が得られ易いから、本発明にとっ
 ては特に好ましい。

[0039] (水素還元との違い) 電解還元と異なり、

水素還元は高温（650～800℃）条件を必要とする為、仮に凹凸面があっても熱の為に崩れて平滑性が出てしまう。従ってこの方法によるものは金属光沢が得られる。金属界面の為に耐酸性は一応期待でき、酸による酸化膜溶出による剥離の不安は少ないが、密着性にはやはり問題が残る。

【0040】電解還元においては金属酸化物の各粒子はその場で還元され、若し温度が高くなれば結晶成長する。また温度が低くとも必ず大部分が拡散して析出する。形状は見かけ上維持しているが、やはり厳密には変化しており、核を中心にしてその上に析出し、結晶成長する。よって相当微細な金属膜が得られる。

【0041】一方、水素還元は熱処理により酸素が抜けると理論上は多孔質になるが、この多孔質状態を維持することが必要である。しかし500℃以上ともなれば局部は結晶成長が進みまた先のように崩壊が起こり、局部的に多孔質状態を失って平滑化が進行するものと予想される。

【0042】（下地金属の形成法）一例ではあるが、下地銅箔の形成法としてはステンレス板上に金属を電解にて析出させ、このような板を2枚用意し、この析出金属層間にプリブレグをはさんで加熱・加圧すると析出金属層はプリブレグと接着され、ステンレスからは容易にはがせる。勿論このステンレス板上の析出金属を下地金属として酸化及び電解還元を順次行い、しかる後にプリブレグに接着させても良い。

【0043】（その他、総括）従来、金属と樹脂とを高強度に接着しようとする場合、金属の表面を粗化し、更に粗化された金属の表面を酸化することにより、表面上に酸化膜を形成し、その酸化膜を介して金属と樹脂とを接着する方法が多用されてきた。しかし、この方法に従って、金属-樹脂複合体を作成すると、接着強度については極めて高強度のものが得られるが、接着界面の酸化膜を用いるため、酸に溶解し易く、化学的に不安定であるという欠点を有している。この為、本発明者は酸化膜を用いないで酸に対して安定で、かつ樹脂に対して高密着性を持たせる為の処理膜について検討した。樹脂と金属との密着性を高強度にする為の酸化膜の接着機構について調べた結果、酸化膜の表面形状が複雑に粗化されており、これが樹脂と金属とを強力に接着させる為の主因子であり、更に、金属に比べ、酸化膜の方が樹脂との水素結合を容易にし、この水素結合も酸化膜を介して金属と樹脂とを強力に結合させるための一因子として考えられる。

【0044】そこで、酸化膜の形状に近づけ、かつ水素結合も生じやすいようにする為、酸化膜を電気的に還元し、酸化物を不可避免的に含むような還元膜を金属上に形成し、この膜を介して、金属と樹脂とを接着させる方法を思いつくに至った。すなわち、この方法を用いれば、還元膜中の酸化物の量は従来の酸化膜を構成している酸

化物量に比べ、はるかに少ない。この為、耐酸性が向上することが期待できる。このことから明らかのように、本発明をプリント板の製造に適用する際には少なくともスルーホールと接する部分には還元金属が露出していることが望ましい。また、接着性についても、水素結合及び表面粗化による投描効果も期待できる。

【0045】

【実施例】（電解還元法）電解還元用の基板として、両面銅張りエポキシ-ガラスクロス板（銅箔厚さ：35μm、エポキシ-ガラスクロス層0.2mm）の銅箔上に化学めっき液により、銅を35μmめっきし、その後空気で180℃、1h熱処理し、更に化学的な酸化膜形成処理したものをを用いた。酸化膜形成処理条件は後述の実施例に記載の通りである。基板を図2に示すような電解槽10中にセットし、定電流法により銅箔上の酸化膜を電解還元した。電解還元条件は液温、攪拌、電流密度を変えた。尚、電解槽10には温度コントローラ11及びArガスが出る電解液攪拌用配線9を付設した。還元反応の終点は、還元電圧-時間曲線を求め、還元波が急上昇する時の電圧をもとに判定した。

【0046】（接着特性及び耐塩酸性の評価法）接着特性はピール強度の測定に依った。その試料は電解還元処理した基板をプリブレグにより積層接着した試料を用いた。プリブレグは厚さ0.05mmを4枚重ねて使用した。また接着条件は170℃、90分、14Kg/cm²した。

【0047】耐塩酸性の試料は低速カッターにより約10mm²に切断し、断面をエメリー紙（#1000）により研磨した後、（#2000）Al₂O₃研磨材を用いてバフ研磨し、塩酸水溶液（17.5%）中に室温で所定時間浸漬し、側面から浸み込み、変色した距離を測定する方法に従った。

【0048】（表面形状の観察及び結晶構造の解析）化学銅めっき膜、酸化処理膜及び電解還元膜の表面形状は走査型電子顕微鏡（SEM）により、また結晶構造は反射型電子回析法により調べた。更に還元銅表面の粗さが微細なことから光散乱を予想して表面反射率の測定を行った。

【0049】（表面反射率の測定）この測定には前述の如き動作原理のアナライザを使用し、直接反射率を測定した。測定装置は株式会社日立製作所製の607形カラーアナライザである。この装置の光学系統図は図4の通りである。

【0050】光源12はハロゲンランプ120Wで、ここからの白色光は、内径200mmの積分球13内で拡散反射し、試料14および参照白板15を照明する。試料14及び白板15による反射光は、透過試料室16を透過したのち、ミラー17を備えたセクター室に入射し、回転ミラー18により、選択されて、交互に分光器入射スリット19を照明する分光器に入射した光は、回折格

子上に試料像を結像したのち、分散されて出射スリット20を照明し、波長幅5nmの単色光のみが出射スリット20及びフィルタ21を経て、光電子増倍管に入射する。尚、22は入射レンズ、23はセクタモータ、24はグレーディング、25は三角ミラー、26はライトディフューザ、27はホトマルである。

【0051】（電解還元膜の接着特性）酸化膜中の銅イオンが還元析出する反応としては、銅イオンが水和した後液中に「解離し、」その後還元析出する経路が考えられる。還元膜の接着特性を高くする為には、酸化膜の表面形状を還元後も、そのまま保持する必要がある、そのためには「解離し」た銅イオンが、液中もしくは還元膜表面を拡散せずにその場ですぐに析出する必要がある。銅イオンの拡散を律速にする為には、還元条件として電流密度を高くし、浴温を低くし、かつ液攪拌を無しとするのが望ましい。また、その逆の場合として、電流密度を低くし、浴温を高くし、液攪拌を有りとするような条件下で還元した場合には、結晶核への析出イオンの補給が容易となる為、結晶が大きく成長し、もとの酸化膜の表面形状とは異なり、還元膜が平滑性を帯び易くなる。

【0052】そこで、電解還元膜の表面形状と接着強度との関係について調べる為、25℃、攪拌無し、及び50℃、攪拌有りの2条件を選び検討した。その結果を図5に示す。

【0053】電解還元直後の還元膜の接着特性をi及びiiに示す。液攪拌無し（曲線i）で電流密度を低くするとピール強度が高く、一方、液攪拌有り（曲線ii）で電流密度を低くし、液温を高くするピール強度が低くなった。

【0054】（電解還元膜の耐塩酸性）本発明の銅箔の耐塩酸性（17.5% HCl）について調べるため、塩酸浸み込み距離と浸漬時間との関係を求めた。その結果を図6に示す。

【0055】電解還元条件は25℃、攪拌無し、0.025、0.0625、0.125、1.25 mA/cm²、50℃、攪拌有り、0.025、0.0625、0.125、1.25 mA/cm²である。尚、電解還元の条件によっては塩酸が浸み込んでも浸み込み部が変色しにくく、浸み込み距離の判定が困難なものがある。この為、顕微鏡により注意深く観察することにした。図6には比較のため、電解還元しない酸化処理したままの試料の耐塩酸性について調べた結果も併記した。酸化処理した場合（曲線iii）には1hで、すでに200μm程度の塩酸浸み込みが認められ、浸漬時間の増加とともに塩酸浸み込み量は単調に増加する。これに対して、電解還元した場合（曲線iv）はいずれの条件で作成した膜も塩酸浸み込みは6h経過しても発生しない。なお、図6には15h浸漬後の結果も併記したが、この結果から電解還元の不十分な（0.025 mA/cm²）系では、若干塩酸浸み込みが発生したが、これ以外の電解

還元した試料には塩酸の浸み込みはなかった。いずれにしても電解還元膜は単に酸化膜を形成したものに比べて大幅に耐塩酸性を向上できることが明らかである。

【0056】液温25℃、攪拌無しの条件で還元析出させた時の試料の外観は、1.25 mA/cm²で還元した場合、還元膜の外観は黒かった色（黒茶色）である、0.125 mA/cm²で還元した場合には、外観は茶色であり、酸化処理のみの試料の外観に近い。0.0625 mA/cm²で還元した場合には、外観は酸化前段階の処理によって得られる処理膜の色調に近づく。なお、電流密度を0.025 mA/cm²にした場合、外観は焦茶（黒かつ）色になるが、これは通電時間が10hを越えも、還元反応が終点に達しなく、中断した為である。各々の還元膜について走査型電子顕微鏡で観察した結果電流密度が1.25 mA/cm²で還元した試料は電解還元前の酸化処理した試料の表面形状に近い。0.125 mA/cm²の場合に比べ、微粒子がわずかであるが、大きく成長する。0.0625 mA/cm²では酸化処理の前後段階の処理した後の表面形状に近づく。更に、0.025 mA/cm²で還元した場合には、0.0625 mA/cm²で還元した場合よりも0.125 mA/cm²と1.25 mA/cm²の間の条件で得られる還元膜の表面形状に近く、これは前述した0.025 mA/cm²で作成した試料は電解還元を中断した為である。

【0057】液温50℃、攪拌有りの条件で還元析出させた時の試料の外観は、1.25 mA/cm²で還元した場合、外観は焦茶色と褐色とがまだらに分布した色調を呈している。0.125 mA/cm²で還元した場合は外観は茶色になる。0.0625 mA/cm²で還元した場合には、赤褐色になり、酸化処理の前半処理で得られる処理膜の色調に近い。更に、0.025 mA/cm²で還元した場合、より銅色に近づくと思われたが無攪拌の0.025 mA/cm²で還元した試料と同じように、電解還元が不十分であり、黄赤色になった。ここで用いた試料の表面形状について走査型電子顕微鏡により調べた結果、1.25 mA/cm²で還元した試料の表面形状は酸化処理した試料の表面形状と似ている。0.125 mA/cm²では0.1μm以下の細かい還元銅の結晶粒が認められるが、1.25 mA/cm²で還元した場合に比べ、結晶粒の数が少なく、平滑性を帯びてくるようになる。0.0625 mA/cm²で還元した試料は、還元銅の結晶粒が大きく成長し、0.1~0.5μmの結晶粒に混って、1μm程度の大きな結晶粒も認められる。0.025 mA/cm²で還元した試料は、表面形状が0.0625 mA/cm²で還元処理して得られる膜の場合とほぼ同程度である。尚、表面が微細な結晶で被われている試料はピール強度が高い値を示し、接着特性が還元膜の表面形状に強く依存していることを認められる。

【0058】次に液温25℃、攪拌無しの条件で、各電流密度において得られた還元膜の反射型電子線回折像と

液温50℃、攪拌有りの場合について同様にして観察した結果、並びに化学酸化処理膜の反射型電子線回折像を検討してみる回折線のパターンを解析する為に、先ずASTMカード及びAuの標準試料をもとにCu、Cu₂O、CuO及びCu₃(PO₄)₂の各回折線の直径を求めた。その結果、酸化処理膜及び還元膜のいずれの試料にもCu及びCu₂Oがわずかながら認められる。本来、還元膜の完全金属銅化をねらったものであるが、そのようにはならず不可逃的に残った。尚、以上は本発明の一態様に過ぎず勿論これらの諸条件には限定されない。

【0059】(直接反射率の測定結果)表面反射率は1.25mA/cm²、液温25℃、無攪拌条件で、前記方法による電解還元を行ったものを本発明試料とした。この試料の外観は焦茶色無光沢である。比較例として下地銅片(自然酸化の部分有、銅色)、比較例2として高温水素還元による銅片(銅色、光沢有)を用いる。測定結果は図7の通りである。

【0060】図7において曲線ivは本発明試料の直接反射率を、曲線vは同じく拡散反射率を示す。また曲線viは比較例1の試料の直接反射率を、曲線viiは同じく拡散反射率を示す。更に曲線viiiは比較例2の試料の直接反射率を、曲線vivは同じく拡散反射率を示す。尚、拡散反射率は図4のライトディフューザ22をトラップに代えて測定した。

【0061】図7から明らかにように本発明試料はいわゆる金属銅表面に見られるはずの高い直接反射率は見られない。

【0062】以下に、本発明のより具体的な応用例を述べる。

【0063】実施例1

本発明の一実施例を図8を用いて以下に説明する。

【0064】ガラス繊維強化エポキシ樹脂板28の両面に銅箔29を熱圧着したもの(A)の表面を以下に示すような組成

NaOH	5g/リットル
Na ₃ PO ₄ ・2H ₂ O	10g/リットル
NaClO ₂	30g/リットル

を有するリン酸系の水溶液により処理して銅箔29の表面に銅酸化膜30を形成した(B)。次いで、水洗後、後記レジストとの密着性を損わない程度に銅酸化膜30を電解還元し、電解還元金属層2を得た(C)。

【0065】この電解還元は、電解還元用の液としてNaOHによりpH12.0に調整した液を用い、液温を25℃とし、還元電流密度を1.25mA/cm²とし、対極にはステンレス板を用いて、前記銅の表面上に形成した酸化膜を還元処理した。

【0066】次に、この還元処理膜に付着した電解液を水洗した後、十分乾燥し、その上にドライフィルム31によりレジストパターンを形成し(D)、次に以下に示すような成分

CuSO ₄ ・5H ₂ O	7g
エチレンジアミン4酢酸	30g
37% HCHO	3ml
NaOH	pHが12.5になるように添加
ポリエチレングリコール	20ml
(平均分子量450)	

2, 2' ジピリジル 30mg

を1lの水に溶解して得られる濃度に調整しためっき液を用いて回路部上に銅32を回路導体として必要な厚さに化学めっきした(E)。その結果、化学めっき液のしみ込みに基づく非回路部への銅の析出は無かった。

【0067】次に、ドライフィルム31のレジストパターンを除去し(F)、その後、次に示すような組成

FeCl ₃	400g/リットル
Conc・HCl	20ml/リットル

を有するエッチング液により、非回路部の銅箔29をエッチング除去してガラス繊維強化エポキシ樹脂基板28上に銅32を残し銅配線を完成した(G)。

【0068】得られた銅配線のパターンは銅導体幅(μm)/導体間隔(μm)が49/51であり、これは、使用したレジストパターン形状のこれに対応する比50/50に近く、良好な所望のパターン精度を有することがわかった。

【0069】実施例2

実施例1におけるガラス繊維強化エポキシ樹脂板28の代りにポリイミド板を用いた以外は実施例1と同じ方法、条件により実施した。その結果、得られた銅配線のパターンの前記の比は49/51であり、これは、使用したレジスタパターン形状のこれに対応する比50/50に近く、良好なパターン精度を有することがわかった。

【0070】実施例3

実施例1においてドライフィルムのレジストの代りに液状のレジストを用い且つ電解液のpHを6.0とし、それ以外は実施例1と同じ方法により実施した。その結果、得られた銅配線のパターンの前記の比は48/52であり、これは、使用したレジストパターン形状のこれに対応する比50/50に近く、良好なパターン精度を有することがわかった。

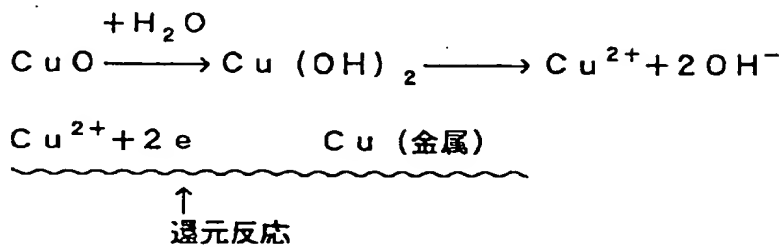
【0071】実施例4

実施例1において銅箔表面の酸化処理用の液として、リン酸系の水溶液の代りに

KMnO ₄	10g/リットル
NaOH	10g/リットル

なる組成を有する水溶液を用いて銅箔表面を処理した以外は実施例1と同じ方法、条件により実施した。その結果、得られた銅配線のパターンの前記の比は49/51であり、これは、使用したレジストパターン形状のこれに対応する比50/50に近く、良好なパターン精度を有することがわかった。

【0072】電解還元時における銅酸化膜の電解還元反応は下記の如くである。すなわち主反応として以下の反応機構が考えられる。

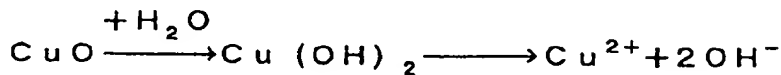


… (数11)

【0074】電解還元液のpHとしては、pH6以上が好ましい。その理由は、pHが約5.5以下では、

* 【0073】
[数11]

※ 【0075】
[数12]



… (数12)

【0076】のような反応が速やかに進行し、銅箔上に酸化膜を形成した基板を電解液に浸漬した場合、所望の形状の電解還元膜が得られにくいからである。

【0077】なお、以上の各実施例により得られた銅配線板は、電解還元された後の膜中に、その形成時に用いた前記の酸化処理用液に応じリン、マンガンもしくは塩素または酸素を含んでいることが見出された。

【0078】前記の各実施例は絶縁性基板28の両面に回路を形成するものとして説明したが、片面のみに回路を形成する場合にも本発明は適用可能であることは勿論である。また、基板28は銅箔29を熱圧着したものとして説明したが、これに代えて、化学めっきにより銅の薄層を表面に施した絶縁基板を用いることもできる。

比較例3

比較のため、実施例1の電解還元のプロセス(C)を行わなかった以外は実施例1と同じ条件で先行例のプロセスにより、ガラス繊維強化エポキシ樹脂板上に銅配線を形成したところ、化学めっきの際、銅箔上に形成した酸化膜中の銅イオンの一部が還元され、以後引きつづき非回路部上にめっき液中の銅イオンが還元析出するようになった。その結果、銅配線のパターンの前記の比は43/57であり、これは、使用したレジストパターン形状のこれに対応する比50/50とは大きく相違しており、パターン精度が不良であった。

【0079】実施例5

本発明の一実施例を図9を用いて説明する。両面に銅箔29を熱圧着したガラス繊維強化エポキシ樹脂板28の銅箔29上に銅32を化学めっきにより回路導体として必要な厚さに付着させた後、銅32の表面を以下に示すような組成

NaOH	5g/リットル
Na ₃ PO ₄ ・2H ₂ O	10g/リットル
NaClO ₂	30g/リットル

を有するリン酸系の水溶液で処理して、銅32の表面に銅酸化膜30を形成し(A)、水洗後、銅酸化膜30を

後記ブリブregとの密着性を損わない程度に電解還元した(B)。電解還元はNaOH5g/リットル水溶液(pH12)を用い、2mA/cm²で実施した。対極にはステンレス板を用いた。

【0080】次に、上記電解還元金属層2上にドライフィルム31によりレジスタパターンを形成し(C)、ついで塩化第二鉄系の水溶液

FeCl ₃	400g/リットル
Cone・HCl	20ml/リットル

により、非回路部の銅(29および32)をエッチング除去し(D)、次にドライフィルム31を着けたままの状態、再び上記と同じリン酸系の水溶液を用いて銅配線の側面に銅酸化膜33を形成し(E)、次にドライフィルム31を例えば塩化メチレン等により除去した(F)。

【0081】このようにして銅配線のなされた単板をガラス繊維で強化されたエポキシ樹脂系のブリブreg34を介在させて積み重ね、ホットプレスを用いて加熱・加圧接着し(但し、最外層の単板としては最外面側に銅配線のなされていない銅箔29のままのものを用いる)、所定の回路導体部分を貫くスルーホールHを明けた(G)。

この状態においては銅配線32の側面に形成された銅酸化膜33はスルーホールの内面に露出せず、そこから隔離された位置に在る。その後、スルーホール内面に化学めっきのための触媒を付与し、次に、化学めっきによりスルーホール内面および最外層全面に銅32を回路導体として必要な厚さにめっきし、次いでドライフィルムにより最外層にレジスタパターンを形成した上でエッチングにより非回路部の銅を除去し、その後ドライフィルムを除去して多層配線板を完成した(H)。

【0082】このようにして完成された多層配線板の構造は、図9(H)に示されたように、銅導体の平面部は銅の酸化物で被覆されておらず、その側面部のみが銅の酸化物で被覆されているものとなっている。

【0083】上記のプロセスにおいては、多層配線板

は、スルーホールおよび最外層への化学めっき前処理工程の際、スルーホール内において酸性液に銅酸化膜層が直接触れることはない。このため、上記プロセスにしたがって作成した多層配線板は耐塩酸性にすぐれ、かつブリブregと銅配線とが高密度着性を有し、ひいては配線密度も高いものとすることができた。実測によれば耐塩酸強度は電解還元しない試料に比べ、4.8倍になり、ピール強度は1.1 Kg/cmであった。

【0084】実施例6

実施例5における基板およびブリブreg用の有機樹脂としてエポキシの代りにポリイミドを用い、かつ電解液のpHを6.0とし、それ以外は実施例5と同じ方法により実施した。その結果、電解還元しない試料に比べ、耐塩酸性が50倍であり、また有機樹脂に対する銅配線のピール強度は1.2 Kg/cmであり、いずれの点もすぐれた特性を示す高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。

【0085】実施例7

実施例5において、ドライフィルム31の代りに液状のレジストを用い、かつ電解液のpHを6.0とし、それ以外は実施例5と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性にすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。耐塩酸性は4.5倍、ピール強度は1.2 Kg/cmであった。

【0086】実施例8

実施例5における銅箔29表面の酸化処理用の液として、リン酸系の水溶液の代りに

KMnO₄ 10g/リットル
NaOH 10g/リットル

なる組成の水溶液を用いて銅箔表面を処理したこと以外は実施例5と同じ方法、条件により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性にすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。耐塩酸性は4.7倍、ピール強度は1.1 Kg/cmであった。

【0087】なお上記において、耐塩酸性およびピール強度は下記の評価法で評価したものである。

【0088】耐塩酸性：夫々のサンプルを(1+1)塩酸水溶液中に1時間浸漬し、塩酸中に銅酸化膜が溶解した幅を比較し、幅が広い程不良とした。

【0089】ピール強度：一般に用いられている周知の評価法を使用した。すなわち、銅膜の幅が10mmになるようにエッチングし、銅膜の一部をはがし、はがした部分および基板の樹脂部をそれぞれ引張試験機の治具に固定させ、10cm/minの速度で樹脂板から銅膜を垂直方向にはがし、膜がはがれる時の応力P(Kg)を単位幅(cm)当りで表わしたものの(PKg/cm)で表示した。

【0090】以上の各実施例における図9(A)の工程において、回路となるべき銅層32は化学めっきの代りに電気めっきにより銅箔29に着けてもよい。また銅箔29を熱圧着した絶縁基板28を用いるものとして説明

をしたが、銅箔29の代りに銅の薄層を化学めっきにより表面に施した絶縁基板を用いてもよい。

【0091】また、以上の各実施例では、積層さるべき各単板にはその両面に回路を形成するものとして説明したが、所望に応じ、全ての又は一部の単板には片面のみに回路を形成してもよい。

【0092】なお回路設計の必要によっては、最外面には銅配線を形成しなくともよい。

【0093】実施例8

10 両面銅箔ガラスエポキシ樹脂板28上に銅32を化学めっきにより厚づけした後、銅32の表面を以下に示すようなベンゾトリアゾール及びリン酸系水溶液により、銅の表面に酸化膜及び金属保護膜を形成し、水洗後、酸化膜を電解還元する。

【0094】

ベンゾトリアゾール 100ppm
NaOH 5g/リットル
Na₃PO₄・2H₂O 10g/リットル
NaClO₂ 30g/リットル

20 次に、ドライフィルム31によりレジストパターンを形成し、ついで塩化第二鉄系の水溶液

FeCl₃ 350g/リットル
Conc. HCl 20ml/リットル

により、非回路部の銅をエッチング除去し、次にドライフィルム31をつけたままの状態、再びリン酸系の水溶液を用いて銅配線の側面に酸化膜を形成し、次にドライフィルムをはく離する。次に、両側銅箔板の片方は銅箔のままの状態にし、つまり片面はドライフィルムにより全面マスクし、次に残りの片面は化学めっきした後、図9の(B)～(F)の工程に従って処理した基板を作成する。電解還元条件はNaOH 5g/リットル水溶液を用い、0.2mA/dm²で実施した。

【0095】実施例9

実施例8において、基板およびブリブreg用の有機樹脂としてエポキシ樹脂の代りにポリイミド樹脂を用い、それ以外は実施例8と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性のすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られる。

【0096】実施例10

40 実施例8において、最外層には片面銅箔板を用いた。それ以外は実施例8と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性にすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。

【0097】実施例11

実施例8において、ドライフィルム31の代りに、液状レジストを用い、それ以外は実施例8と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性にすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。

【0098】実施例12

50 実施例8において、銅箔表面の酸化処理用の液として、

リン酸系の液の代りに

KMnO_4 15 g / リットル
 NaOH 15 g / リットル

を用い、銅箔表面を処理した。それ以外は実施例8と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性にすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。

[0099] 実施例13

実施例8において、リン酸系の水溶液にベンゾトリアゾール1,000ppm添加して銅の表面に酸化膜を形成した。それ以外は実施例8と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性にすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。

[0100] 実施例14

実施例8において、リン酸系の水溶液にベンゾトリアゾールの代りにチオジエチレングリコールを100ppm添加した以外は実施例8と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性ともに特性が良好であった。

[0101] 実施例15

両面銅張ガラスエポキシ樹脂板上に銅32を化学めっきにより厚づけした後、銅の表面を以下に示すようなリン酸系の水溶液

NaOH 5 g / リットル
 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 g / リットル
 NaClO_2 30 g / リットル

により、銅の表面に酸化膜を形成し、水洗後、酸化膜を電解還元する。電解還元条件は NaOH 5 g / l 水溶液を用い、電流密度0.2 mA / dm^2 で行う。次に還元膜表面に下記に示すようなリン酸系の水溶液

NaOH 0.5 g / リットル
 Na_3PO_4 1.0 g / リットル
 NaClO_2 3.0 g / リットル

により、酸化膜層を形成する。その時の膜厚を100Åとした。次にドライフィルム31によりレジストパターンを形成し、ついで塩化第二鉄系の水溶液

FeCl_3 40 g / リットル
 $\text{Conc} \cdot \text{HCl}$ 20 ml / リットル

により、非回路部の銅32をエッチング除去し、次にドライフィルム31をつけたままの状態、再びリン酸系の水溶液を用いて銅配線の側面に酸化膜を形成し、次にドライフィルムをはく離する。しかる後これをブリブレグと共にホットプレスにより加温加圧してブリブレグを硬化させる。尚、両側銅張板の片方は銅箔ままの状態にし、つまり片面はドライフィルムにより全面マスクし、次に残りの片面は化学めっきした後、図9の(B)～(F)の工程に従って処理した基板を作成する。

[0102] 実施例16

実施例15において、基板およびブリブレグ用の有機樹脂としてエポキシ樹脂の代りにポリイミド樹脂を用い、

それ以外は実施例15と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性のすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。

[0103] 実施例17

実施例15において、最外層には片面銅張板を用いた。それ以外は実施例15と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性にすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。

[0104] 実施例18

実施例15において、ドライフィルムの代りに、液状レジストを用い、それ以外は実施例15と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性にすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。

[0105] 実施例19

実施例15において、銅箔表面の酸化処理用の液として、リン酸系の液の代りに

KMnO_4 15 g / リットル
 NaOH 15 g / リットル

を用い、銅箔表面を処理した。それ以外は実施例1と同じ方法により実施した。その結果、耐塩酸性および密着性にすぐれた高密度配線パターンを有する多層配線板が得られた。

[0106] 実施例20

金属銅箔(膜厚50 μm)の片面を蒸留水1リットルあたり、

CuCl_2 40 g
 HCl (35%) 300 ml

を含む液により、30℃で、50s浸漬し、銅箔の表面を粗化した後、蒸留水1リットルあたり、

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 15 g
 NaClO_2 25 g
 NaOH 10 g

を含む液により、70℃で、120s浸漬し、銅箔の表面上に銅化合物層を形成する。次に、蒸留水1リットルあたり

NaOH 10 g

を含む液を用い、液温25℃において、電流密度0.5 mA / cm^2 で電気的に還元した。次に、ガラスクロスで補強されたポリイミド系ブリブレグを用い、銅化合物層を還元処理した銅箔を用い、還元処理面をブリブレグ側に向けて、接着した。接着は170℃に加熱し、25 Kg / cm^2 の荷重を60min加える条件で実施した。接着後、室温におけるポリイミド樹脂に対する銅箔の密着性は1.1 Kg / cm であり、良好であった。また、耐塩酸性について調べるため、接着後、一部を切断し、断面を研磨紙(#1000)で研磨した後、室温で、17.5%塩酸液中に浸漬し、3hr経過後、銅箔をはく離し、塩酸しみ込みによる変色を調べたところ、変色はなく耐塩酸性が良好であった。17.5%塩酸1リットル中にアルゴンガスを1リットル/minの流速で1hr吹き込み、

その後還元処理した銅箔を浸漬したところ、還元処理膜は30秒経過しても、完全に消失しなかった。反射型電子線回折法による回折パターンは金属銅箔については主配向面が(100)面であり、還元膜の主配向面は(100)面であった。また、金属銅箔には銅酸化物の確認は困難であったが、還元膜から銅酸化物の確認は容易であった。

【0107】還元膜の表面の粗度について調べたところ、JIS B 0601の表面あらさで定義される断面の基準長さ l_2 が100 μ mにおいて、 R_z 2 μ mであ

【0108】実施例21

実施例20において、ガラスクロスで補強されたポリイミド系プリプレグの代りに、ガラスクロスで補強されたエポキシ系プリプレグを用い、加熱温度を170℃、荷重を20Kg/cm²とし、加熱時間を80minとして、接着した。他は実施例20と同一条件で実施した。接着した銅張エポキシ板のエポキシ樹脂に対する銅箔のピール強度は1.3Kg/cm²であり、塩酸による浸込みは認められなかった。

【0109】還元膜の表面の粗度は実施例20と同じであった。実施例20と同様に塩酸に対する溶解性を調べたところ、実施例20と同程度であった。

【0110】実施例22

実施例21において、銅化合物を還元する際、電流密度を0.5mA/cm²の代りに、2.5mA/cm²で実施した。他の実施例20と同一条件で実施した。接着した銅張エポキシ板のエポキシ樹脂に対する銅箔のピール強度は1.2Kg/cm²であり、塩酸による浸込みはなく、ピール強度および耐塩酸性はともに良好であった。還元膜の表面の粗度はJIS B 0601の表面あらさで定義される断面の基準長さ l_2 が100 μ mにおいて、 R_z が1.5 μ mであった。また、塩酸に対する溶解性試験の結果は実施例20と同様であった。

【0111】実施例23

実施例20において、銅箔のエッチング液としてCuCl₂-HCl系エッチング液の代りに、蒸留水1リットルあたり

FeCl₃ 350g
HCl (35%) 20ml

を含む液により、銅箔の表面を粗化した。他は実施例20と同一条件で実施した。接着した銅張エポキシ樹脂に対する銅箔のピール強度は1.0Kg/cm²であり、塩酸による浸込みは無く、ピール強度および耐塩酸性はともに良好であった。還元膜の表面の粗度はJIS B 0601の表面あらさで定義される断面の基準長さ l_2 が100 μ mにおいて、 R_z が2.5 μ mであった。耐塩酸性は実施例20と同様であった。

【0112】実施例24

実施例21において、銅箔表面上に銅化合物層を形成す

る際、Na₃PO₄-NaClO₂-NaOH系液を使用する代りに、蒸留水1リットルに

Cu(CH₃COO)₂·H₂O 50g
CH₃COONH₄ 100g
NH₄Cl 10g
CuSO₄ 5g
NH₄OH(28%) 10ml

を含む液により、95℃で、50s浸漬し、銅箔の表面上に銅化合物層を形成する。他の実施例21と同一条件で実施した。接着した銅張エポキシ板のエポキシ樹脂に対する銅箔のピール強度は1.2Kg/cm²であり、塩酸による浸込みはなく、ピール強度および耐塩酸性はともに良好であった。還元膜の表面の粗度はJIS B 0601の表面あらさで定義される断面の基準長さ l_2 が100 μ mにおいて、 R_z が1.5 μ mであった。耐塩酸性は実施例20と同様であった。

【0113】実施例25

実施例21において、銅箔表面上に銅化合物層を形成する際、Na₃PO₄-NaClO₂-NaOH系液を使用する代りに、紫外線を5000mJ/cm²照射することにより、銅箔表面上に銅化合物層を形成する。他は実施例21と同一条件で実施した。接着した銅張エポキシ板のエポキシ樹脂に対する銅箔のピール強度は1.1Kg/cm²であり、塩酸浸込みはなく、ピール強度および耐塩酸性はともに良好であった。還元膜の表面の粗度はJIS B 0601の表面あらさで定義される断面の基準長さ l_2 が100 μ mにおいて、 R_z が1.8 μ mであった。耐塩酸性は実施例20と同様であった。

【0114】比較例4

実施例20において、銅箔の表面上に銅化合物層を形成した後、ガラスクロスで補強されたポリイミド系プリプレグを用い、銅化合物層をプリプレグ側に向けて、接着した。他は実施例20と同一条件で実施した。接着した銅張ポリイミド板のポリイミド樹脂に対する銅箔のピール強度は1.3Kg/cm²あり、ピール強度特性は優れていたが、塩酸による側面からの浸込み量は120 μ mであり、耐塩酸性は不良であった。還元膜の表面の粗度はJIS B 0601の表面あらさで定義される断面の基準長さ l_2 が100 μ mにおいて、 R_z が1.5 μ mであった。

【0115】実施例20と同様に塩酸に対する溶解性について調べたところ、銅化合物層は5秒で完全に溶解した。

【0116】比較例5

実施例20において、銅化合物層を電気的に還元する方法に変えて、1リットルあたり、

HCHO (37%) 200ml

を含む液により、化学的に還元した。他は実施例20と同一条件で実施した。接着した銅張ポリイミド板のポリイミド樹脂に対する銅箔のピール強度は0.1Kg/cm²

10

20

30

40

50

あり、ピール強度の特性は不良であった。ただし、塩酸による側面からの浸み込みはなかった。還元膜の表面の粗度はJIS B 0601の表面あらさで定義される断面の基準長さ L が $100\mu\text{m}$ において、 Rz が $0.5\mu\text{m}$ であった。

【0117】また、実施例20と同様に塩酸に対する溶解性について調べたところ、実施例20と同程度であった。

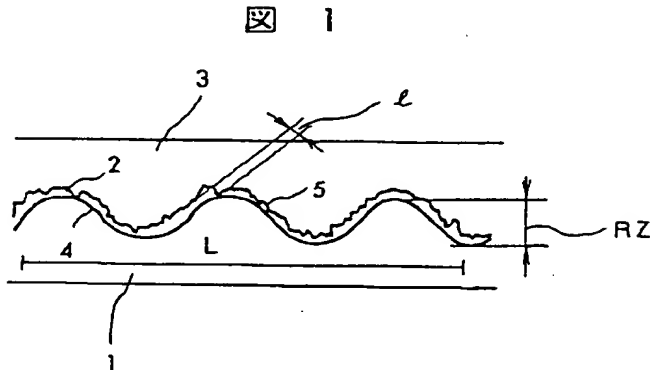
【0118】

【発明の効果】本発明によれば、銅箔と樹脂との接着に
関し、銅箔の表面の凹凸を低く抑え（JIS B 06
01の表面あらさで定義される断面の基準高さ L が $100\mu\text{m}$ において、 Rz が $6\mu\text{m}$ 以下）でもピール強度が
 $0.3\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上であり、かつ耐塩酸性に優れた特性を
持たせることが可能である。

【図面の簡単な説明】

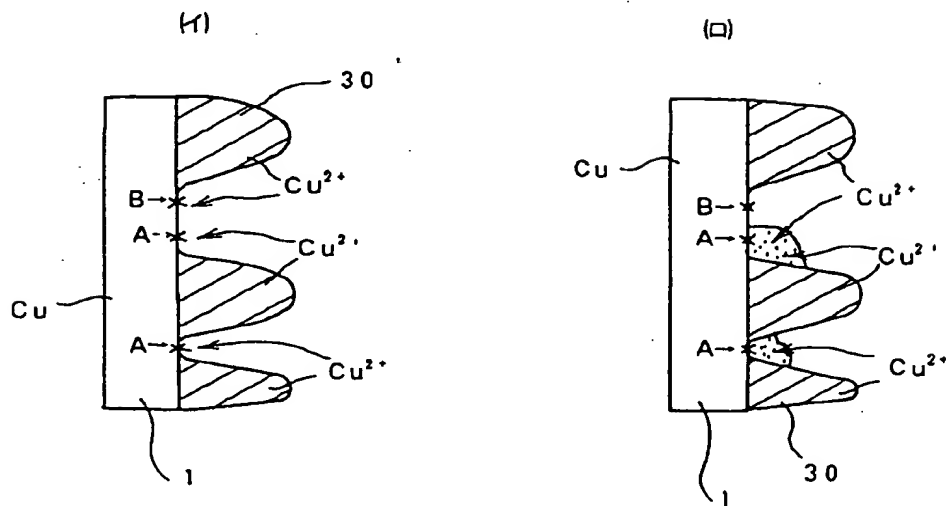
【図1】本発明の一実施例に係る金属と樹脂との複合体

【図1】



【図3】

図 3



の断面模式図である。

【図2】電解還元装置の原理説明図である。

【図3】電解還元法による金属析出の説明図である。

【図4】カラーアナライザの光学系統図である。

【図5】電解還元膜の接着特性図である。

【図6】電解還元膜とそれ以前の化学的酸化処理膜との耐塩酸特性図である。

【図7】表面反射特性図である。

【図8】プリント板形成の工程図である。

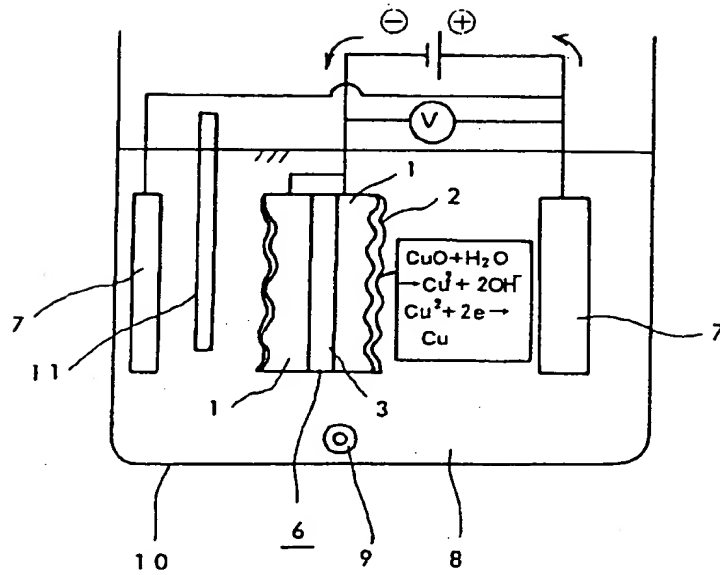
【図9】多層板形成の工程図である。

【符号の説明】

1…下地金属層、2…電解還元金属層、3…樹脂層、4…第1の凹凸部、5…第2の凹凸部、6…試料片、7…対向極、8…電解液、10…電解槽、28…ガラス繊維強化樹脂板、29…銅箔、30、33…銅酸化膜、31…ドライフィルム、32…銅、34…プリプレグ。

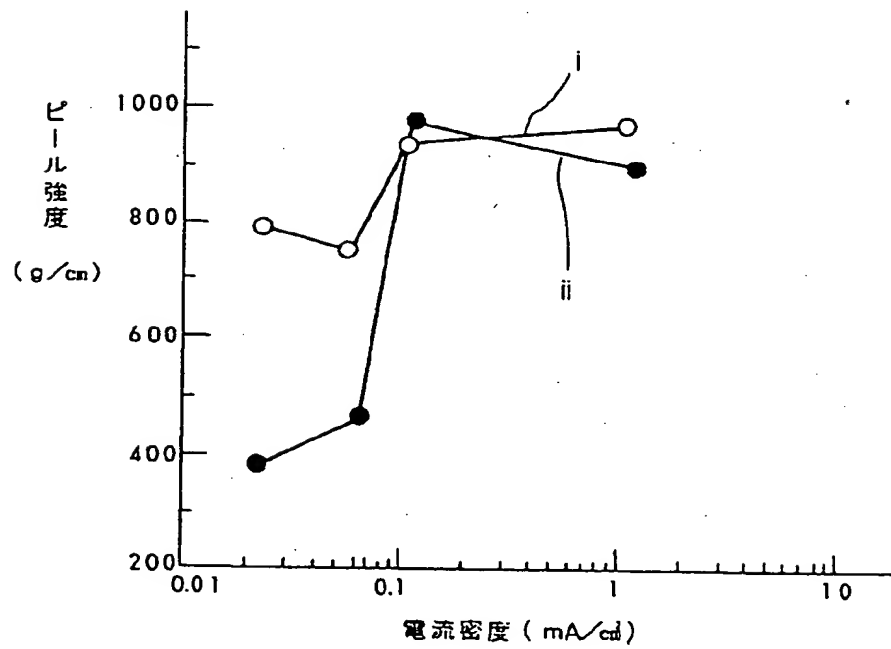
【図2】

図 2

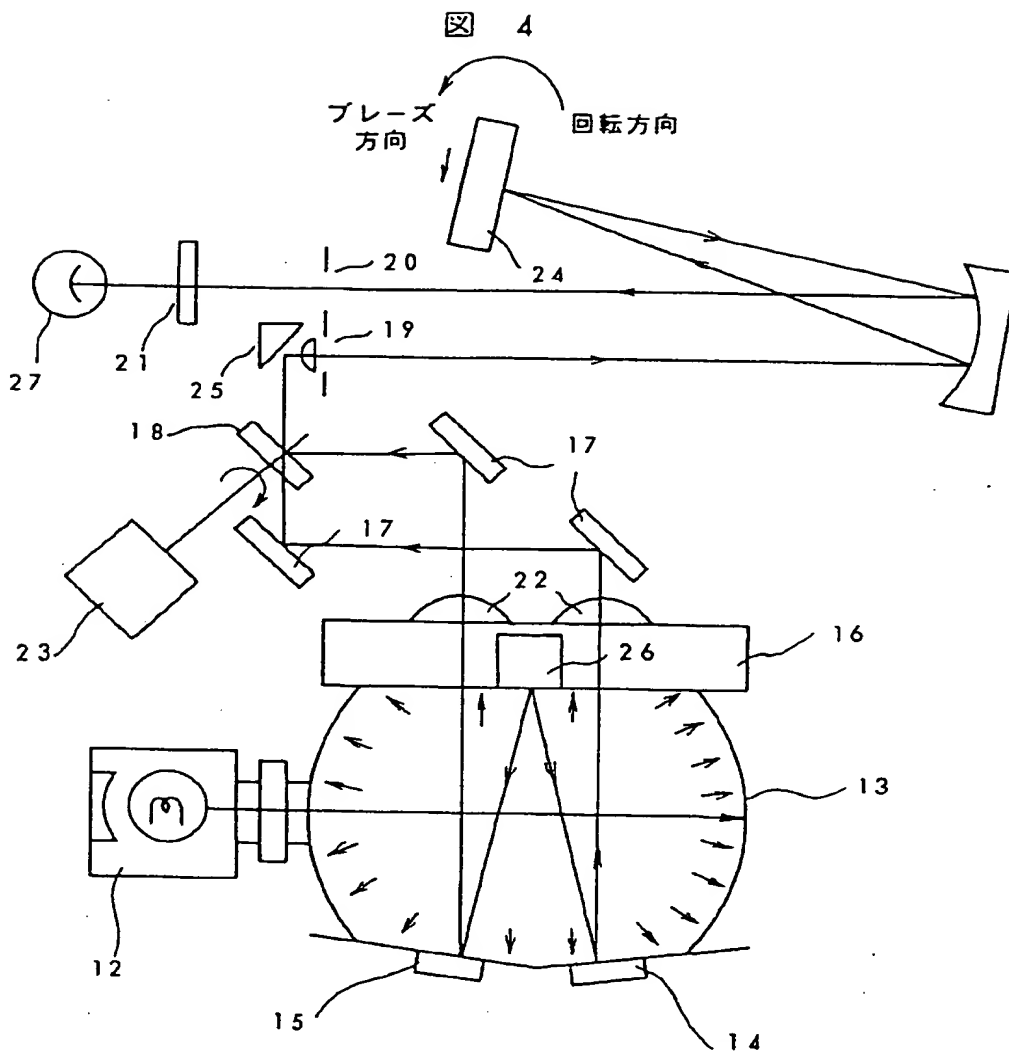


【図5】

図 5



[图 4]



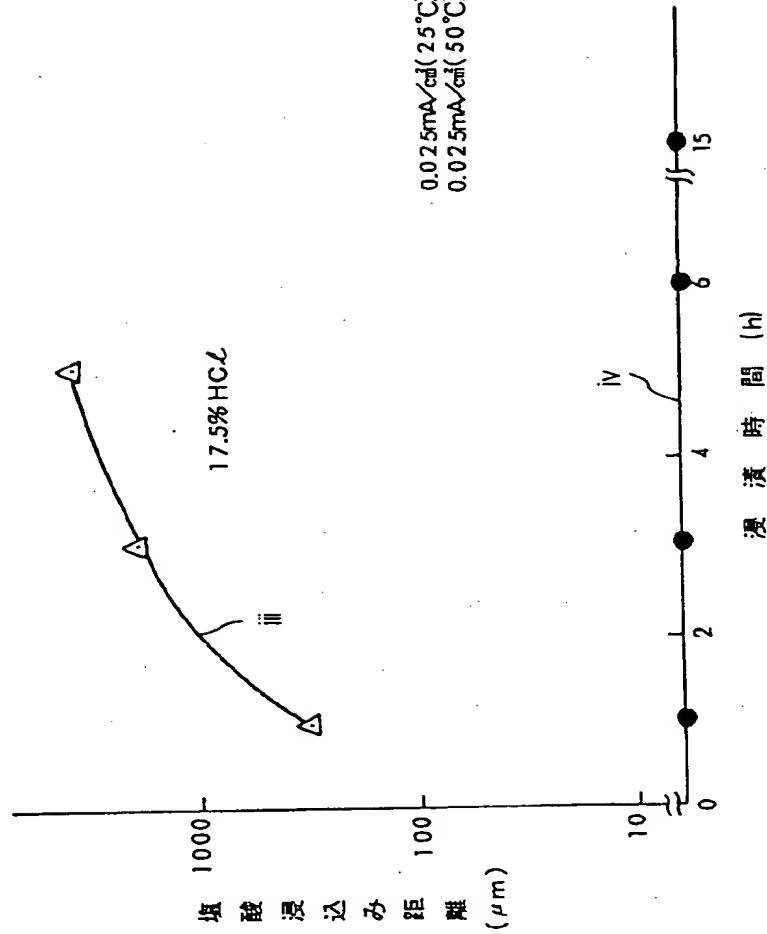
【図6】



6

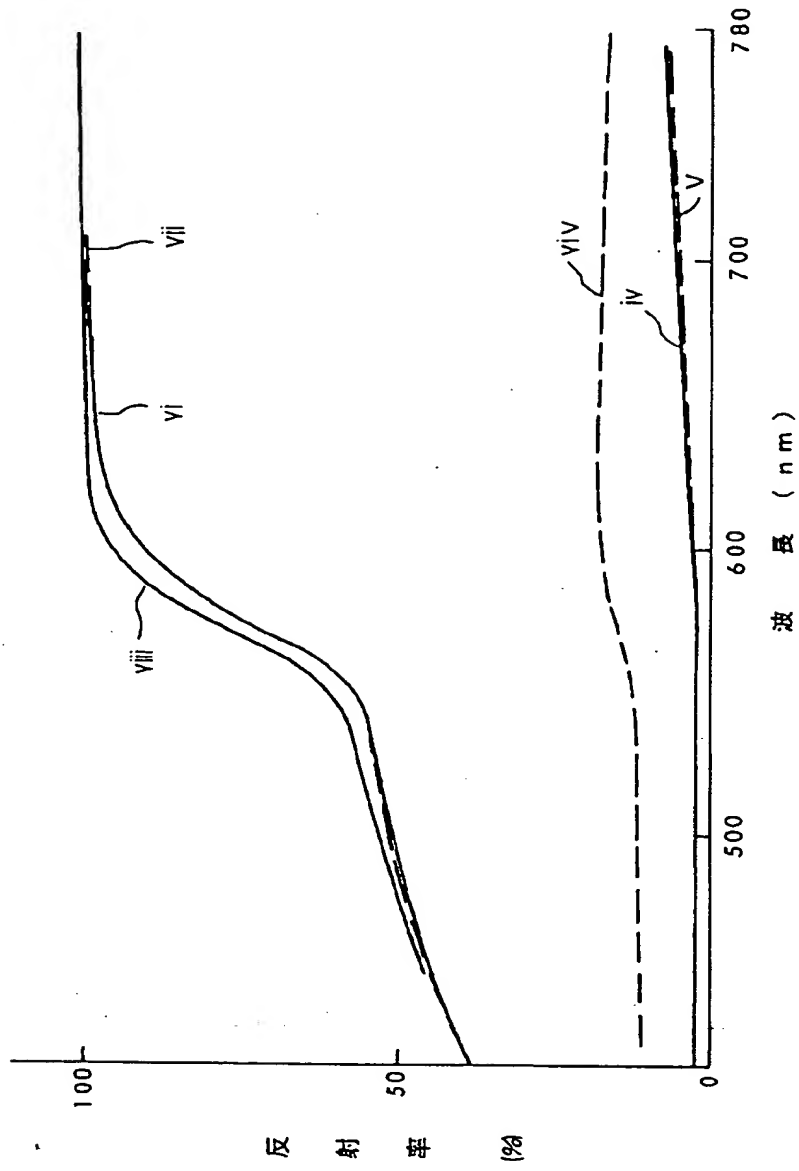
ドライフィルムはく離後

0.025mA/cm²(25°C)
0.025mA/cm²(50°C)



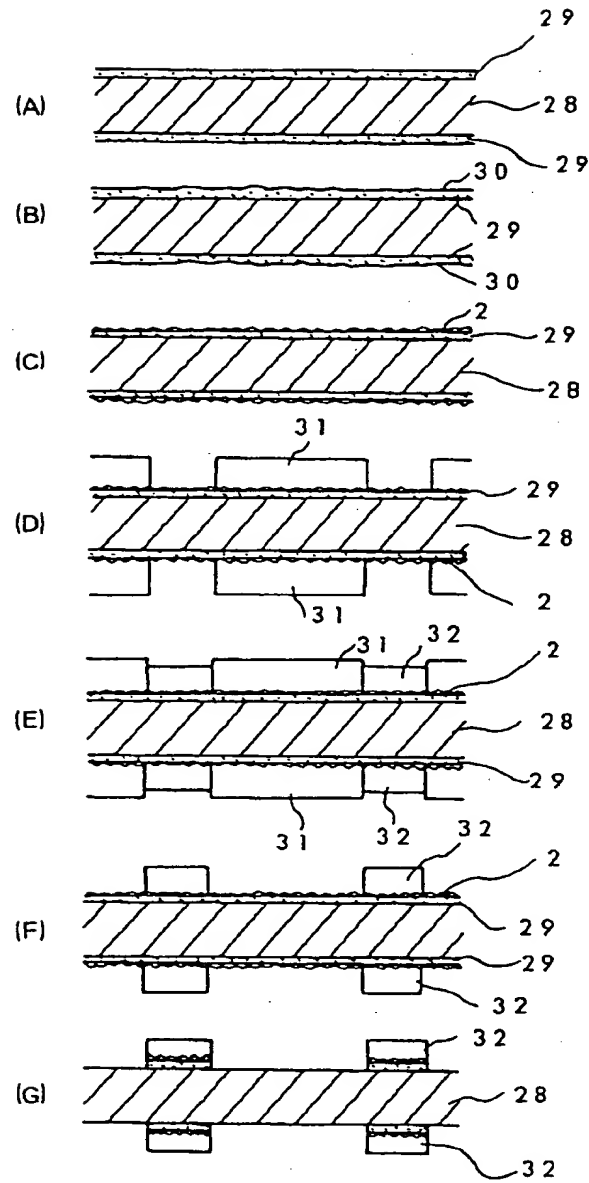
【图 7】

7



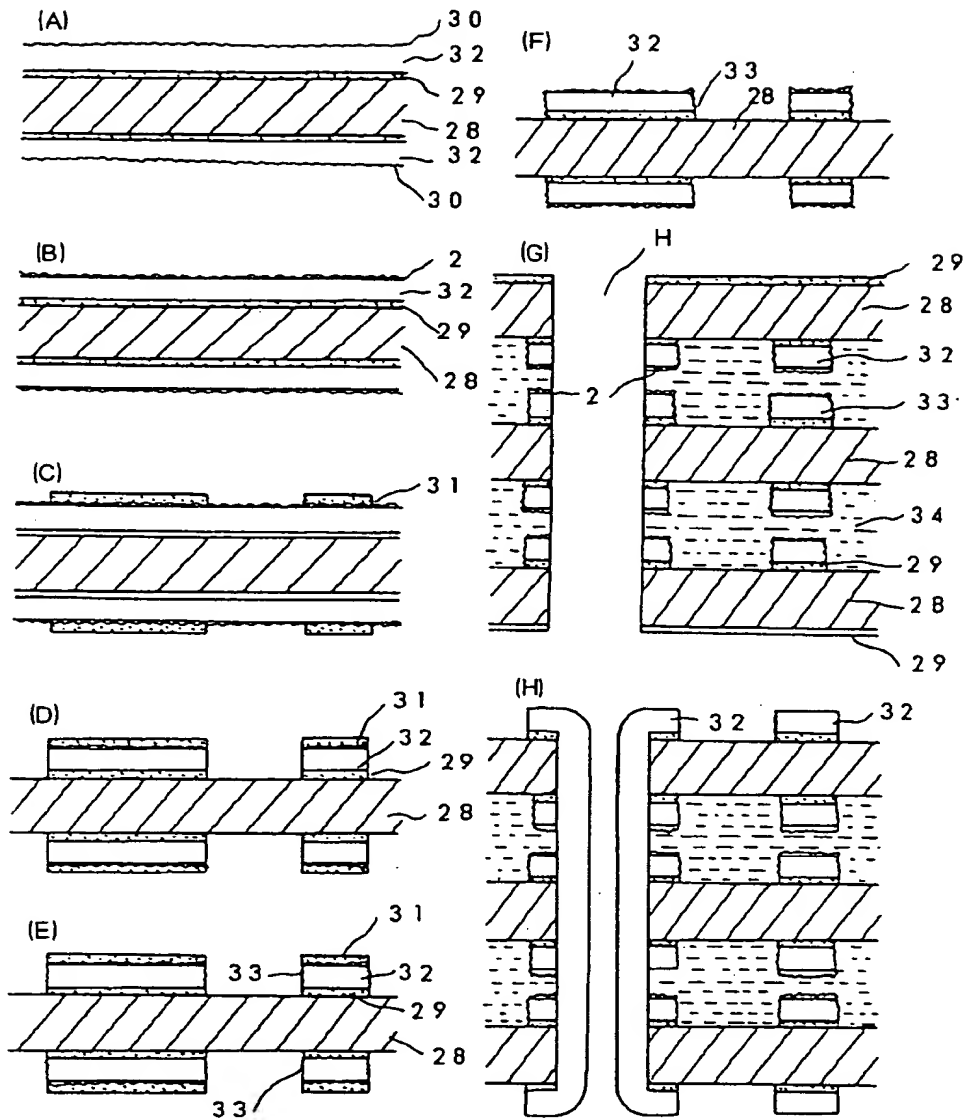
[図 8]

図 8



〔 図 9 〕

図 9



フロントページの続き

(72)発明者 奈良原 俊和

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会
社 日立製作所 日立研究所内

(72)発明者 嶋崎 威

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会
社 日立製作所 日立研究所内

(56)参考文献 特開 昭57-177593 (J P, A)

特開 昭56-35497 (J P, A)